

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 09 b, 57/00

D 06 f 0

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

22 a, 57/00

8 m, 1/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 155 106

Aktenzeichen: P 21 55 106.4

Anmeldetag: 5. November 1971

Offenlegungstag: 10. Mai 1972

Ausstellungspriorität. —

31

Unionspriorität

32

Datum: 6. November 1970

33

Land: Schweiz

31

Aktenzeichen: 16474-70

54

Bezeichnung: Neue Nitrodiphenylamine, deren Herstellung und Verwendung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: CIBA-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.;  
Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte,  
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Zickendraht, Christian, Dr., Binningen (Schweiz)

11 4 133 100

ORIGINAL INSPECTED

Dr. F. Zumbach sen. - Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl. Phys. R. Holzbauer  
Dr. F. Zumbach jun.  
Patentanwälte  
8 München 2, Bräuhausstraße 4/III

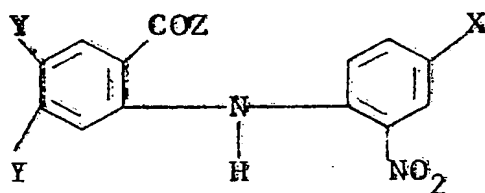
2155106

Case 3-7222/1+2

## Deutschland

### Neue Nitrodiphenylamine, deren Herstellung und Verwendung.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue,  
von sauren wasserlöslichmachenden Gruppen freie Nitro-  
diphenylamine der Formel

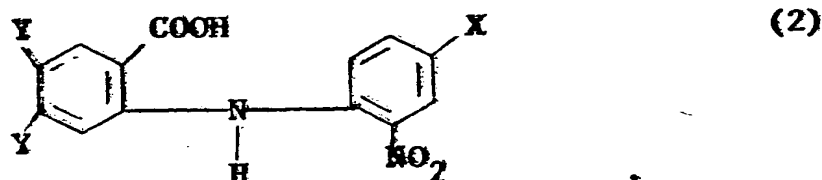


(1)

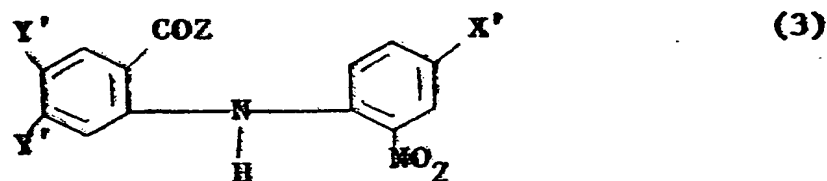
209820/1071

worin X eine Nitro-, Cyan- oder Sulfonsäureamidgruppe, Wasserstoff oder Halogen, ein Y Wasserstoff und das andere Y Wasserstoff, Halogen oder eine Sulfonsäureamidgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten X und Y eine Sulfonamidgruppe ist, und Z einen Alkoxyrest oder eine Aminogruppe darstellt.

Solche Verbindungen erhält man, indem man entsprechende Carboxydiphenylamine der Formel



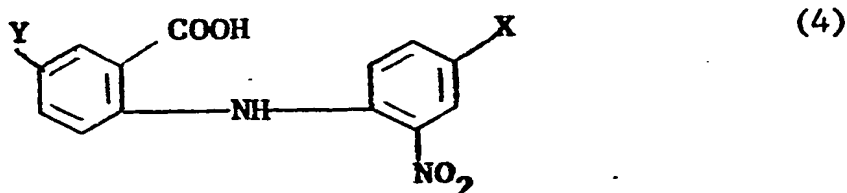
verestert oder mit einem säurehalogenierenden Mittel umgesetzt und anschliessend amidiert, oder indem man Diphenylaminsulfonsäuren der Formel



worin X' eine Nitro-, Cyan- oder Sulfonsäuregruppe, Wasserstoff oder Halogen, ein Y' Wasserstoff und das andere Y'

Wasserstoff, Halogen oder eine Sulfonsäuregruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten X' und Y', vorzugsweise X', eine Sulfonsäuregruppe darstellt, mit einem säurehalogenierenden Mittel umgesetzt und anschliessend amidiert oder indem man einen Anthranilsäurealkylester mit 1-Halogen-2-nitro-4-sulfonsäureamiden kondensiert.

Als Carboxydiphenylamine kommen für das erste Verfahren als Ausgangsstoffe vorzugsweise o-Nitro-o'-carboxy-diphenylamine der Formel



In Betracht, worin X eine Nitrogruppe und Y eine Sulfonsäureamidgruppe, oder Y Wasserstoff oder Chlor und X eine Sulfonsäureamidgruppe bedeuten. Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Carboxydiphenylamine erhält man nach an sich üblichen Methoden, z.B. durch Kondensation von Anthranilsäure mit Nitrochlorbenzolsulfonsäureamiden, bzw. durch Kondensation von Dinitro- oder Cyannitrochlorbenzolen, mit Anthranilsäuren, die eine Sulfonsäureamidgruppe aufweisen. Mit Vorteil verwendet man Carboxydiphenylamine, die eine

substituierte Sulfonsäureamidgruppe aufweisen. Besonders wertvolle Verbindungen liefern diejenigen, die im Sulfamidrest eine Alkylgruppe, z.B. eine solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen enthalten. Die Alkylgruppe kann geradlinig oder verzweigt sein; sie kann ebenfalls Substituenten, insbesondere Hydroxy- oder Alkoxygruppen aufweisen.

Als Beispiele von Carboxydiphenylaminen, die gemäss dem ersten Verfahren als Ausgangsstoffe verwendet werden können, seien die folgenden erwähnt:

2'-Carboxy-2-nitrodiphenylamin-4-sulfonsäureamid,  
2'-Carboxy-2,4-dinitrodiphenylamin-4'-sulfonsäureamid,  
und vor allem sulfogruppenfreie o-Carboxy-o'-nitrodiphenylamine mit substituierter Sulfamidgruppe, wie z.B. die Kondensationsprodukte aus Anthranilsäure oder 5-Chlor-2-aminobenzoessäure und dem

1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-äthylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-hydroxyäthylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-hexylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N,2'-äthylhexylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-dodecylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-phenylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-tolylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N,N-diäthylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N-methyl-N-phenylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-morpholid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-piperidid,

209820/1071

1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\beta$ -äthoxyäthylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\gamma$ -methoxypropylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\gamma$ -äthoxypropylamid,  
  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\gamma$ -isopropoxypropylamid,  
  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\gamma$ -dodecyloxypropylamid,  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\gamma$ -(2'-äthylhexoxy)-  
propylamid,  
  
1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfonsäure-N, $\gamma$ -cyclohexyloxypropylamid,  
ferner die Kondensationsprodukte von Dinitrochlorbenzol oder  
von 2-Nitro-4-cyan-1-chlorbenzol mit 2-Aminobenzoessäure-  
5-sulfonsäure-N-äthyl-, - $\beta$ -hydroxyäthyl-, - $\gamma$ -äthoxypropyl-,  
- $\gamma$ -isopropoxypropylamid.

Die erhaltenen o-Carboxy-diphenylamine werden in  
an sich bekannter Weise mit den entsprechenden Alkoholen in  
Gegenwart von Mineralsäuren verestert, oder mit einem  
säurechlorierenden Mittel, wie beispielsweise Thionylchlorid,  
behandelt und anschliessend amidiert, d.h. mit einem Amin  
zum entsprechenden Amid umgesetzt. Zur Beschleunigung der  
Veresterungsreaktion empfiehlt es sich, die Temperatur des  
Reaktionsgemisches eventuell bis zum Siedepunkt des Ge-  
misches zu erhöhen. Es ist möglich, in offenen Gefässen  
oder unter Druck zu operieren.

209820/1071

2155106

Die für die Verfahrensvariante, wonach von Diphenylaminsulfonsäuren der Formel (3) ausgegangen wird, als Ausgangsstoffe in Betracht kommenden Sulfonsäuren kann man nach vorliegendem Verfahren gegebenenfalls bei Raumtemperatur mit säurehalogenierenden Mitteln, insbesondere Säurechlorierungsmitteln, wie Chlorsulfonsäure, Phosphorpentachlorid in  $\text{POCl}_3$  oder Thionylchlorid in Dimethylformamid behandeln. Durch Umsetzung der erhaltenen Sulfonsäurehalogenide mit Ammoniak oder primären bzw. sekundären, vorzugsweise aliphatischen, Aminen, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Hydroxyäthyl-, 2-Äthylhexyl-, Hexyl-, Dodecyl-, Stearyl-, Behenyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Di-(hydroxyäthyl)-,  $\alpha$ -Methoxyäthyl-,  $\beta$ -Äthoxyäthyl-,  $\beta$ -Isopropoxyäthyl-,  $\gamma$ -Methoxypropyl-,  $\gamma$ -Äthoxypropyl-,  $\gamma$ -Isopropoxypropyl-,  $\gamma$ -Dodecyloxypropyl-,  $\gamma$ -Cyclohexyloxypropyl-,  $\gamma$ -Butoxypropyl-,  $\gamma,2'$ -Äthylhexyloxypropyl-, Isopropoxypropoxypropyl-,  $\gamma$ -Cyclohexyloxypropyl-, Benzyl-,  $\gamma$ -(Hydroxyäthyl)-aminopropylamin, Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin, Cyclohexylamin, ferner auch Anilin, Toluidin oder N-Methylanilin werden die erfindungsgemässen Verbindungen erhalten.

Zur Kondensation von Anthranilsäurealkylestern mit 1-Halogen-2-nitro-4-sulfonamiden kann man von den gleichen Verbindungen ausgehen, wie sie vorhergehend bereits für die Kondensation der Anthranilsäure mit den 1-Halogen-2-nitro-4-sulfonamiden genannt wurden, wobei die Anthranilsäure bzw. die Anthranilsäurealkylester noch Substituenten, wie Chlor, haben können.

209820/1071

Die erhaltenen Verbindungen sind neu und eignen sich zum Färben natürlicher oder künstlicher Harze, Wächse, Lacke und plastischer Massen, z.B. aus Celluloseäthern oder -estern, beispielsweise zum Spinnfärben von Acetatseide, sowie zum Färben von natürlichen oder synthetischen Polymeren oder Kondensationsprodukten und für elektrostatische Druckverfahren. Mit den erfindungsgemässen Farbstoffen lässt sich Acetatkunstseide nach der Spinnfärbemethode in klaren Überfärbe-, licht-, chlor- und abgaseschten Tönen färben. Gegenüber entsprechenden bekannten Verbindungen, die eine unveresterte Carboxygruppe enthalten oder die carboxygruppenfrei sind, weisen die erfindungsgemässen Verbindungen den Vorteil ihrer wertvollen, grünstichigen und farbstarken Nuance auf Celluloseacetat, der höheren Nassechtheit sowie der  $p_H$ -Unempfindlichkeit auf.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.



Beispiel 1.

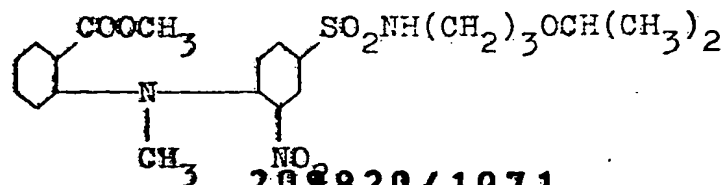
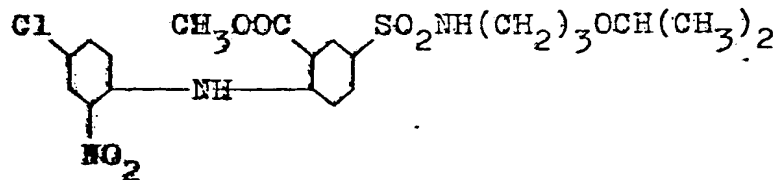
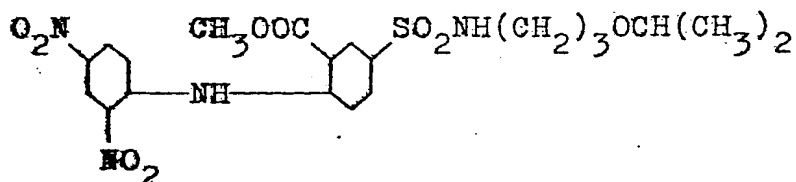
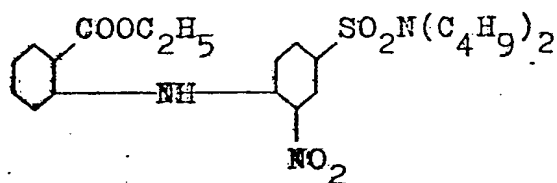
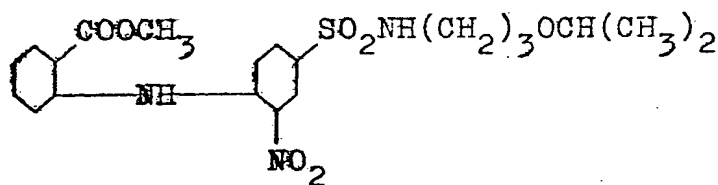
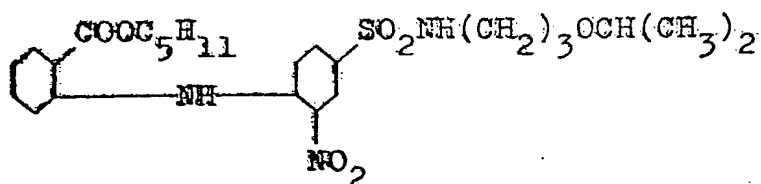
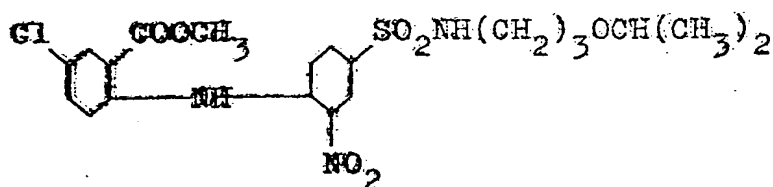
14 Teile 2-Aminobenzoesäure werden in 200 Teilen Wasser und 10 Teilen einer 30%igen Natriumhydroxydlösung gelöst. Der Lösung werden 28 Teile 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-sulfonsäureisopropylamid, 6 Teile Natriumcarbonat und 1 Teil Kupferpulver zugesetzt und das Ganze längere Zeit am Rückfluss gerührt. Das Kondensationsprodukt wird durch Zugabe von Salzsäure abgeschieden, durch Filtration isoliert und getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene 2'-Nitro-2-carboxy-diphenylamin-4'-sulfonsäureisopropylamid wird in 400 Teilen Methanol suspendiert und nach Zugabe von Chlorwasserstoff verestert. Der erhaltene Methylester ist ein gelbes Pulver, welches sich in Aceton mit gelber Farbe löst und Acetatseidenspinnmasse in nass- und lichtechten, grünstichig gelben Tönen färbt.

Nach diesem Verfahren können die in folgender Tabelle aufgeführten Farbstoffe hergestellt werden, welche alle Acetatseidenspinmassen in grünstichig gelben Tönen färben.

209820/1071

2155106

- 9 -

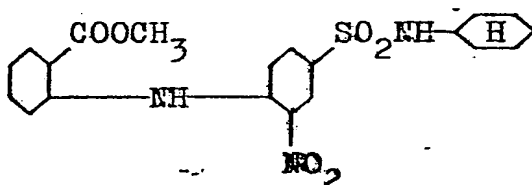


209820/1071

Beispiel 2.

250 Teile Chlorsulfonsäure werden vorgelegt und unter Rühren 68 Teile 2'-Nitro-2-methoxycarbonyl-diphenylamin-4'-sulfonsäure bei 15 bis 20° eingetragen. Man rührt zwei Stunden bei dieser Temperatur und nach dem Erkalten trägt man auf Eis aus, setzt 10% Natriumchlorid zu und filtriert ab.

Setzt man das so erhaltene Sulfochlorid auf übliche Weise mit Cyclohexylamin um (z.B. durch Lösung in 300 Teilen Aceton und Zugabe von 40 Teilen Cyclohexylamin), so erhält man nach Eindampfung der Lösung zur Trockne den Farbstoff der Formel



welcher sich in Aceton mit gelber Farbe löst und Acetatseiden-spinnmasse in nass- und lichtechten, grünstichig gelben Tönen färbt.

ORIGINAL INSPECTED

209820/1071

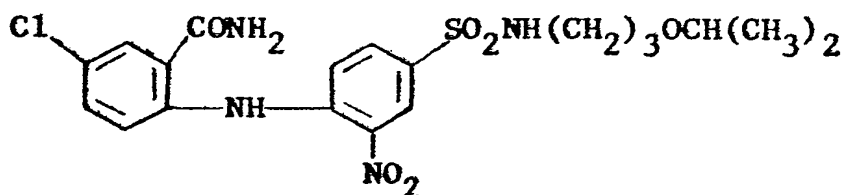
Beispiel 3

13.6 Teile 1-Amino-benzol-2-carbonsäureamid,  
34 Teile 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-isopropoxy-propylsulfamid und 7 Teile Kalium-karbonat werden in 300 Teilen Amyl-alkohol 12 Stunden am Rückfluss gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel mit Dampf abgeblasen und der zurückbleibende Farbstoff nach Erkalten abfiltriert und getrocknet. Es stellt ein braungelbes Pulver dar, welches sich in Aceton mit grünstichig gelber Farbe löst und Azetatseidenspinnmasse in nass- und lichtechten, grünstichig gelben Tönen färbt.

209820/1071

Beispiel 4

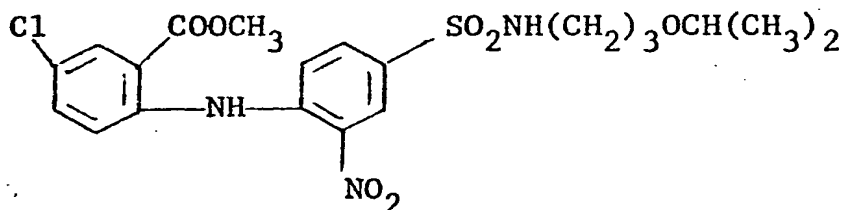
47 Teile des Kondensationsproduktes aus 4-Chlor-1-aminobenzol-2-carbonsäure und 2-nitro-1-chlorbenzol-4-isopropoxy-propyl-sulfamid werden in 400 Teilen Chlorbenzol suspendiert und durch Destillation vollkommen entwässert. Zu der auf 80°C abgekühlten Suspension werden 20 Teile Dimethylformamid gegeben und anschliessend innert 30 Minuten 20 Teile Thionylchlorid zugetropft. Man rührt 4 Stunden bei 80 - 90°C, wobei vollkommene Lösung eintritt. Nun wird auf Raumtemperatur abgekühlt und es werden 50 Teile Ammoniak zugegeben. Nach Rühren über Nacht wird filtriert und das Lösungsmittel mit Dampf abgeblasen. Man erhält auf diese Weise den Farbstoff der Formel



welcher Acetatseidenspinnmasse in nass- und lichtechten grünstichig gelben Tönen färbt.

Beispiel 5

48.5 Teile des Farbstoffes der Formel



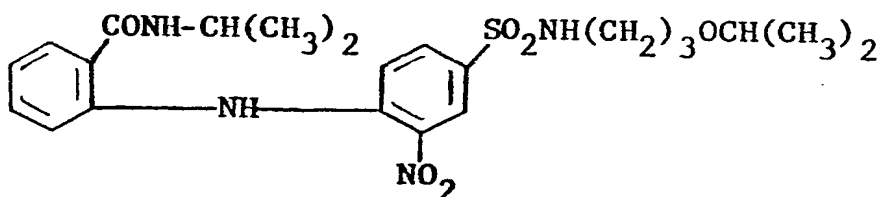
werden in 400 Teilen Ammoniak suspendiert und im Autoklaven 6 Stunden bei 100 - 105° gerührt. Nach Erkalten wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält auf diese Weise einen Farbstoff, welcher mit demjenigen in Beispiel 4 beschriebenen identisch ist, und Acetatseiden-spinnmasse in nass- und lichtechten, grünstichig gelben Tönen färbt.

M

2155106

Beispiel 6

22 Teile 2-Carboxy-2'-nitro-4'-isopropoxypropyl-sulfamido-diphenyl-amin werden in 400 Teilen Chlorbenzol suspendiert und bis zur völligen Wasserfreiheit destilliert. Nach dem Erkalten werden ein Teil Dimethylformamid und zehn Teile Thionylchlorid zugegeben, drei Stunden bei 80 - 85° gerührt und hierauf das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Man lässt die Lösung erkalten, fügt sechs Teile Isopropylamin zu und rührt drei Stunden bei 80 - 85°. Nun wird das Lösungsmittel mit Dampf abgeblasen und der Rückstand nach Zugabe von zwanzig Teilen Natriumkarbonat heiss filtriert und getrocknet. Man erhält auf diese Weise einen Farbstoff der Formel

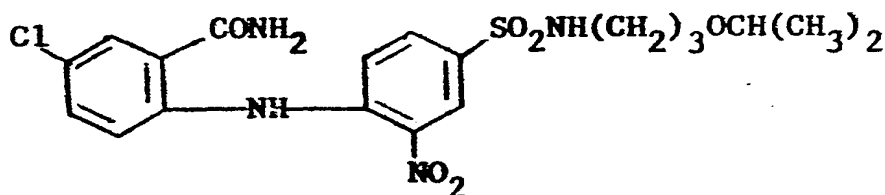


welcher Acetatseiden-Spinnmasse in grünstichig-gelben licht- und nassechten Tönen färbt.

209820/1071

Beispiel 7

20 Teile 2-Carbomethoxy -4-chlor-4'-isopropoxy-propyl-sulfamido-diphenylamin werden mit 200 Teilen 15%igem Ammoniak im Bombenrohr 6 Stunden bei 100-105° geschüttelt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so einen gelben Farbstoff der Formel



welcher Acetatseiden-Spinnmasse in licht- und nassechten grünstichig-gelben Tönen färbt.



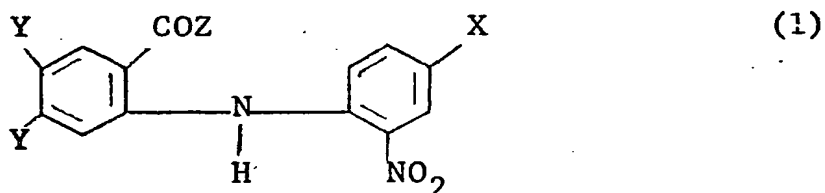
Beispiel 8

15 Teile 2-Amino-1-benzoesäure-methylester, 34 Teile 2-Nitro-1-chlorbenzol-4-isopropoxypropyl-sulfamid und 10 Teile wasserfreies Natriumacetat werden in 400 Teilen Aethylalkohol verrührt und 12 Stunden am Rückfluss gehalten. Dann wird das Lösungsmittel mit Dampf abgeblasen und der Rückstand nach Erkalten abfiltriert. Der so erhaltene Farbstoff entspricht in Konstitution und Eigenschaften dem in der Tabelle an dritter Stelle angegebenen Produkt.

209820/1071

Patentansprüche

1. Nitrodiphenylamine der Formel



worin X eine Nitro-, Cyan- oder Sulfonsäureamidgruppe, Wasserstoff oder Halogen, ein Y Wasserstoff und das andere Y Wasserstoff, Halogen oder eine Sulfonsäureamidgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Substituenten X und Y eine Sulfonamidgruppe ist, und Z einen Alkoxyrest oder eine Aminogruppe darstellt.

2. Nitrodiphenylamine nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X in Formel (1) eine Sulfonsäurealkylamidgruppe und die Symbole Y Wasserstoff bedeuten.

3. Nitrodiphenylamine nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass X in Formel (1) eine Nitrogruppe, ein Y Wasserstoff und das andere Y eine Sulfonsäureamidgruppe bedeuten.

4. Verwendung der Nitrodiphenylamine nach Patentanspruch 1 als Farbstoffe zum Spinnfärben von Acetatseide.

FO 3.33 (Si) Si/bw  
6. Oktober 1971

209820/1071

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**